

Hot atom chemistry of central and ligand atoms in coordination compounds with organic ligands

著者	Okai Yuichi
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 534, 1988. 3. 25
発行年	1988
URL	http://hdl.handle.net/2241/4814

氏 名 (本 籍)	おき 沖	ゆう 雄	いち 一 (島根県)
学 位 の 種 類	理 学	博 士	
学 位 記 番 号	博 甲 第 534 号		
学 位 授 与 年 月 日	昭和63年 3 月25日		
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	化学研究科		
学 位 論 文 題 目	Hot atom chemistry of central and ligand atoms in coordination compounds with organic ligands (有機配位子をもつ配位化合物中の中心原子および配位子原子のホットアトム化学)		
主 査	筑波大学教授	理学博士	池 田 長 生
副 査	筑波大学教授	理学博士	日 高 人 才
副 査	筑波大学教授	理学博士	河 鳶 拓 治
副 査	筑波大学教授	理学博士	菊 池 修

論 文 の 要 旨

錯体のホットアトム化学は、従来主として中心金属原子に着目して研究されたものが多く、配位子原子の反跳挙動についてはまだ知見が乏しい。本論文は有機配位子をもつ数種の錯体について、 (n, γ) 反応で生成する中心金属の反跳挙動と、配位子の炭素原子から、 $^{12}\text{C}(\gamma, n\alpha)^7\text{Be}$ で生成する ^7Be の反跳挙動をしらべ、その際起こる反跳反応の機構を論じたものである。

本論文は3章より成る。第1章ではこの分野の従来の研究状況と問題点を総論的にまとめ、本研究の目指すところと、研究方法について述べている。第2章は中心金属のホットアトム化学に関するもので、2種類の金属のフタロシアニン錯体(MPc)の混晶系について、中性子照射による (n, γ) 反応ならびにライナック照射による光核反応で生成するそれぞれの反跳金属原子のリテンションと、モル分率との関係をしらべた。例えばCoPc-ZnPc(α 型)混晶系では、何れの核反応の場合でも、放射性コバルトと放射性亜鉛のリテンション値は、混晶中のZnPcのモル分率が増加するにつれて大きくなる傾向がある。これはコバルトと亜鉛の反跳原子がマトリックスのフタロシアニンと反応する際、反跳原子と活性化された配位子との再結合が、マトリックス金属と配位子との再結合反応と競争的に行われ、化学的により安定な生成物を与えるものとして説明される。第3章は配位子原子のホットアトム化学に関するもので、数種の金属フタロシアニンと無金属フタロシアニンに制動放射線を照射し、 $^{12}\text{C}(\gamma, n\alpha)^7\text{Be}$ 反応で配位子から生成する ^7Be 反跳原子が中心金属

となって $^7\text{BePc}$ を生成する現象を見出し、その錯体収率を系統的にしらべた。 CuPc 、 ZnPc 等の場合には錯体収率が10～20%であるのに対し、これより安定性の低い MgPc や PbPc の場合には40～50%と、大きな値を示し、 H_2Pc ではほぼ100%に達する。また α 形、 β 形の両方を有する錯体については、 $^7\text{BePc}$ の放射化学収率は一般に β 形の方が高い。実験結果に基づいて反応機構を考察すると、 $^7\text{BePc}$ の生成は主として反跳置換反応によるもので、その置換反応は結晶の化学的安定性や結晶形によって影響を受けることが示された。

審 査 の 要 旨

金属錯体の固相ホットアトム化学の研究は従来は主として中心金属について行われ、その反応機構についても、不充分、未解決のものが多かった。著者は反応機構を解明するアプローチとして、2種の金属錯体の混晶系に着目し、種々の混合比の混晶について、中性子照射、制動放射線照射の両面から反跳原子の挙動をしらべ、多くの新しい知見を得た。とくに配位子の炭素原子から ^7Be を生成させ、それを含む BePc の反跳合成を見出したことは極めて独創性が高く、学会でも高く評価されている。また実験方法でも、金属錯体と金属イオンの化学的分離に、独創的な方法を考案、開発した。反跳反応の機構解明はホットアトム化学の最も重要な、しかも困難な問題であるが、混晶系や、配位子反跳反応に着目することによって、大きく前進させることができたといえる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。